



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0042525  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 06월 27일  
Date of Application JUN 27, 2003

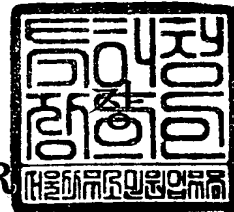
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체  
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2003 년 10 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2003.06.27
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Photoresist Copolymer and Photoresist Composition Containing It
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	황의인
【대리인코드】	9-1998-000660-7
【포괄위임등록번호】	2003-017010-4
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	2003-017011-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이성구
【성명의 영문표기】	LEE, Sung Koo
【주민등록번호】	680825-1249121
【우편번호】	133-094
【주소】	서울특별시 성동구 금호동4가 롯데아파트 102-702
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정재창
【성명의 영문표기】	JUNG, Jae Chang
【주민등록번호】	641025-1144521

【우편번호】 134-797

【주소】 서울특별시 강동구 상일동 상일주공7단지 724-303

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
황의인 (인) 대리인  
이정훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】	14 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	29,000 원	

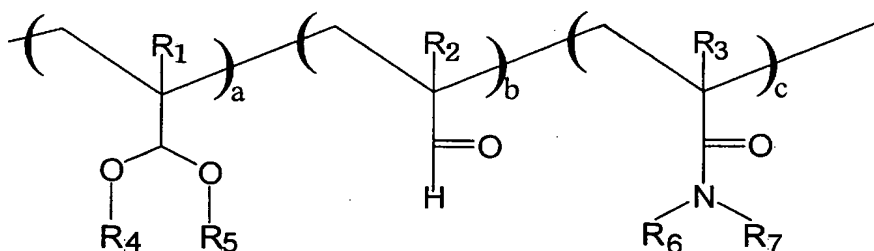
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 중합 반복 단위 (repeating unit)를 포함하는 포토레지스트 중합체 및 폴리비닐페놀을 함유하는 네가티브 포토레지스트 조성물을 이용하여 50nm 이하의 포토레지스트 패턴 형성시 패턴의 무너짐 현상을 방지할 수 있어, 본 발명의 네가티브 포토레지스트 조성물은 특히 EUV (Extreme Ultraviolet, 13nm) 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

## [화학식 1]



상기 식에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $a$ ,  $b$  및  $c$ 는 명세서에서 정의한 바와 같다.

## 【대표도】

도 2

**【명세서】****【발명의 명칭】**

포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물{Photoresist Copolymer and Photoresist Composition Containing It}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 포토레지스트 중합체의 NMR 스펙트럼.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성한 포토레지스트 패턴 사진.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <3> 본 발명은 포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고집적 반도체 소자의 미세 회로 제조시 원자외선 영역의 광원, 특히 EUV (Extreme Ultraviolet, 13nm) 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에 사용하기에 적합한 포토레지스트 중합체 및 그 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <4> 반도체 제조의 미세 회로 형성 공정에서 고감도를 달성하기 위해, 근래에는 화학증폭성인 DUV (Deep Ultraviolet) 포토레지스트가 각광을 받고 있으며, 그 조성은 광산발생제(photoacid generator)와 산에 민감하게 반응하는 구조의 매트릭스 고분자를 배합하여 제조한다.

<5> 이러한 포토레지스트의 작용 기전은 광산발생제가 광원으로부터 자외선 빛을 받게 되면 산을 발생시키고, 이렇게 발생된 산에 의해 노광 후 베이킹 공정에서 매트릭스 고분자 화합물의 주쇄 또는 측쇄가 반응하여 분해되거나, 가교결합되면서 고분자 화합물의 극성이 크게 변하여, 노광부위와 비노광부위가 현상액에 대해 서로 다른 용해도를 갖게 된다. 예를 들어, 네가티브 포토레지스트의 경우 노광부위에서는 산이 발생되고, 이렇게 발생된 산에 의해 고분자 화합물의 주쇄 또는 측쇄가 가교반응을 일으켜 불용화되기 때문에 후속 현상공정에서 녹아 없어지지 않게 되어 마스크의 상을 기판 위에 음화상으로 남길 수 있다.

<6> 이와 같은 포토리소그래피 공정에서 해상도는 광원의 파장에 의존하여 광원의 파장이 작아질수록 미세 패턴을 형성시킬 수 있다. 50nm 이하의 패턴 형성시 필요한 노광장비는 EUV 장비로서 현재 개발중이고, 포토레지스트 역시 개발 중에 있다. 포토레지스트의 경우, 50nm 이하의 패턴 형성시 예상되는 가장 큰 문제점이 패턴의 무너짐 현상이기 때문에 이를 방지하기 위해서는 포지티브 포토레지스트보다는 네가티브 포토레지스트의 개발이 필요하다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

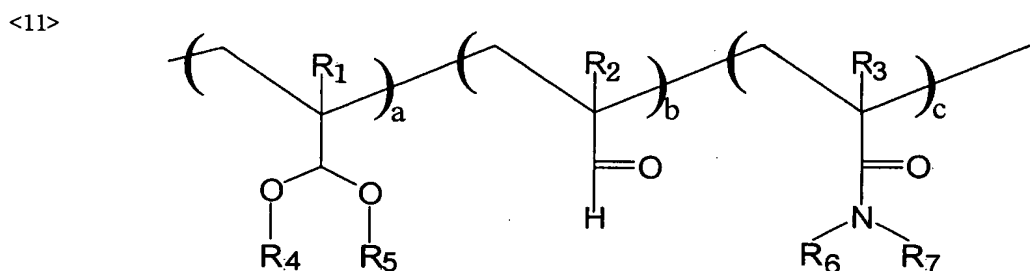
<7> 본 발명은 50nm 이하의 미세 패턴을 형성하기 위한 것으로, 특히 EUV 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에 사용할 수 있는 포토레지스트 중합체 및 그 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<8> 또한, 본 발명은 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 방법 및 이러한 방법에 의해 얻어진 반도체 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 【발명의 구성 및 작용】

<9> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 하기의 화학식 1로 표시되는 중합 반복 단위 (repeating unit)를 포함하는 포토레지스트 중합체를 제공한다.

<10> [화학식 1]



<12> 상기 식에서,

<13>  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 수소 또는 메틸이고,

<14>  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  및  $R_7$ 은 각각 탄소수 1 내지 10의 주쇄 혹은 측쇄 치환된 알킬이며,

<15>  $a : b : c$ 는 10~50몰% : 0~30몰% : 50~80몰%이다.

<16> 상기 화학식 1의 중합 반복 단위의 바람직한 예로는 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드/3,3-디메톡시프로펜/아크롤레인)을 들 수 있다.

<17> 본 발명에서는 또한 상기 본 발명의 포토레지스트 중합체를 베이스 수지로 포함하고, 유기용매 및 광산발생제를 포함하는 네가티브 포토레지스트 조성물을 제공한다.

<18> 본 발명의 네가티브 포토레지스트 조성물은 베이스 수지로 폴리비닐페놀을 더 포함하고, 바람직하게는 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드/3,3-디메톡시프로펜/아크롤레인) 및 폴리비닐페놀의 블렌드 중합체를 베이스 수지로 포함한다.

<19> 상기 광산발생제로는 빛에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물이면 무엇이든

사용가능하며, US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8. 13), US 5,750,680 (1998. 5. 12), US 6,051,678 (2000. 4. 18), GB 2,345,286 A (2000. 7. 5), US 6,132,926 (2000. 10. 17), US 6,143,463 (2000. 11. 7), US 6,150,069 (2000. 11. 21), US 6,180,316 B1 (2001. 1. 30), US 6,225,020 B1 (2001. 5. 1), US 6,235,448 B1 (2001. 5. 22) 및 US 6,235,447 B1 (2001. 5. 22) 등에 개시된 것을 포함하고, 주로 황화염계 또는 오니움염계 화합물을 사용한다.

<20> 바람직하게는 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라-t-부틸페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트, 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트, 디니트로벤질토실레이트, n-데실디술폰 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트를 하나 또는 둘 이상 포함하여 사용할 수 있으며, 상기 베이스 수지에 대해 1 내지 10중량% 비율로 사용되는 것이 바람직하다. 광산발생제가 1중량% 이하의 양으로 사용될 때에는 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 취약하게 되고 10중량% 이상 사용될 때에는 광산발생제가 원자외선을 많이 흡수하고 산이 다량 발생되어 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 된다.

<21> 또한, 상기 유기용매로는 포토레지스트 조성물에 통상적으로 사용되는 유기용매는 무엇이든 사용가능하며 역시 상기 문헌에 개시된 것을 포함하고, 바람직하게는 메틸 3-메톡시프로



피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논, 2-헵타논 또는 에틸락테이트를 사용하며, 상기 베이스 수지에 대해 700 내지 4000중량% 비율로 사용되는데, 이는 원하는 두께의 포토레지스트 막을 얻기 위한 것이다.

<22> 본 발명에서는 또한 하기와 같은 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다:

<23> (a) 상기 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

<24> (b) 상기 포토레지스트 막을 노광원으로 노광하는 단계; 및

<25> (c) 상기 결과물을 현상하여 포토레지스트 패턴을 얻는 단계.

<26> 상기 과정에서 (b)단계의 노광전에 소프트 베이크 공정, 또는 (b)단계의 노광후에 소프트 베이크 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이 베이크 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것이 바람직하다.

<27> 또한, 상기 노광공정은 광원으로서 EUV(13nm) 뿐만 아니라, ArF(193nm), KrF(248nm), VUV(157nm), E-빔 또는 이온빔을 사용하여, 1 내지 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광에너지로 수행되는 것이 바람직하다.

<28> 한편, 상기에서 현상 단계 (c)는 알칼리 현상액을 이용하여 수행될 수 있으며, 알칼리 현상액은 0.01 내지 5 중량%의 TMAH 수용액인 것이 바람직하다.

<29> 이러한 본 발명에 따른 네가티브 포토레지스트의 작용 기전은 노광부위의 경우 광산발생제가 광원으로부터 자외선 빛을 받게 되면 산을 발생시키고, 이렇게 발생된 산에 의해 노광 후 베이크 공정에서 베이스 수지인 상기 화학식 1의 중합체와 폴리비닐페놀이 가교반응을 일으

켜 불용화되기 때문에 후속 현상공정에서 녹아 없어지지 않는다. 반면, 비노광부위의 경우 상기 가교반응이 일어나지 않기 때문에 후속 현상공정에서 녹아 없어져 마스크의 상을 음화상으로 남길 수 있는 것이다.

<30> 본 발명에서는 또한 상기 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<31> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<32> 실시예 1 : 포토레지스트 중합체 제조

<33> N,N-디메틸아크릴아미드 70g, 아크롤레인 30g 및 AIBN 5g을 테트라하이드로퓨란 용매 300g에 녹인 후 66℃에서 8시간 반응시켰다. 반응 완료 후 상기 혼합물을 에테르에 떨어뜨려 침전시킨 다음 이를 여과, 진공 건조하여 흰색 고체의 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드/아크롤레인) 45g을 얻었다.

<34> 다음, 상기에서 얻어진 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드/아크롤레인) 45g을 메탄올 1L에 녹인 후, 파라톨루엔설폰산 0.5g을 넣고 90℃에서 약 24시간 환류시킨 다음, 로터리 증류기를 이용하여 반응용액을 농축시켰다.

<35> 다음, 상기 농축시킨 반응용액을 노말헥산 2L에 넣어 주고 교반시키면 생성물과 에틸에테르 간에 상분리가 일어나는데, 이 에틸에테르를 부어서 제거하면 비이커 바닥에 점액질의 생성물이 남게 되는데 이것을 진공에서 그대로 건조하여 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드/3,3-디메톡시프로펜/아크롤레인)을 얻었다 (도 1 참조).

<36> 실시예 2 : 포토레지스트 조성물 제조



<37>      상기 실시예 1에서 얻은 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드/3,3-디메톡시프로펜/아크롤레인) 3g, 분자량 8,000의 폴리비닐페놀 7g, 광산발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.05g을 유기용매인 프로필렌글라이콜메틸에테르아세테이트(PGMEA) 130g에 녹인 후 0.20 $\mu$ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<38>      실시예 3 : 포토레지스트 패턴 형성

<39>      상기 실시예 2에서 얻은 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 130℃ 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ASML사의 KrF 노광장비를 이용하여 노광시킨 후 130℃ 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 40초간 현상 후 100nm L/S 패턴을 얻었다 (도 2 참조).

**【발명의 효과】**

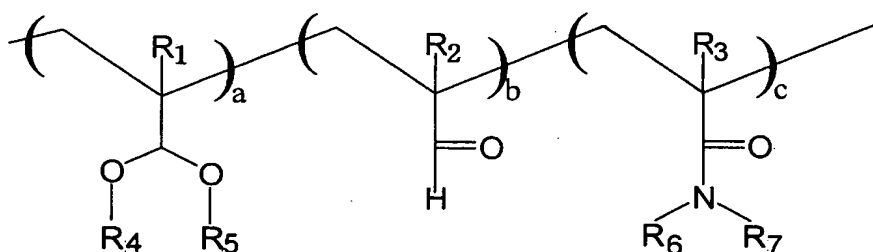
<40>      이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에서는 노광시 발생한 산에 의해 가교반응을 일으키는 중합체를 포함하는 네가티브 포토레지스트 조성물을 사용함으로써 무너짐 현상이 발생하지 않는 미세 패턴을 형성할 수 있다. 이러한 본 발명의 포토레지스트 조성물은 특히 50nm 이하의 패턴 형성 위한 EUV 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 중합 반복 단위 (repeating unit)를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[ 화학식 1 ]



상기 식에서,

$R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 수소 또는 메틸이고,

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  및  $R_7$ 은 각각 탄소수 1 내지 10의 주쇄 혹은 측쇄 치환된 알킬이며,

$a : b : c$ 는 10~50몰% : 0~30몰% : 50~80몰%이다.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 중합 반복 단위는 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드/3,3-디메톡시프로펜/아크롤레인)인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

**【청구항 3】**

베이스 수지로 제 1 항 기재의 포토레지스트 중합체, 광산발생제 및 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 포토레지스트 조성물.

**【청구항 4】**

제 3 항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 베이스 수지로 폴리비닐페놀(polyvinylphenol)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 5】**

제 3 항에 있어서,

상기 광산발생제는 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라-t-부틸페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트, 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트, 디니트로벤질토실레이트, n-데실디술포 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 6】**

제 3 항에 있어서,

상기 광산발생제는 상기 베이스 수지에 대해 1 내지 10중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 7】**

제 3 항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논, 2-헵타논 및 에틸락테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 8】**

제 3 항에 있어서,

상기 유기용매는 상기 베이스 수지에 대해 700 내지 4000중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**【청구항 9】**

(a) 제 3 항에 기재된 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광원으로 노광하는 단계; 및

(c) 상기 결과물을 현상하여 포토레지스트 패턴을 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 10】**

제 9 항에 있어서,

상기 (b)단계의 노광 전에 소프트 베이크 공정, 또는 (b)단계의 노광 후에 포스트 베이크 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 11】**

제 9 항에 있어서,

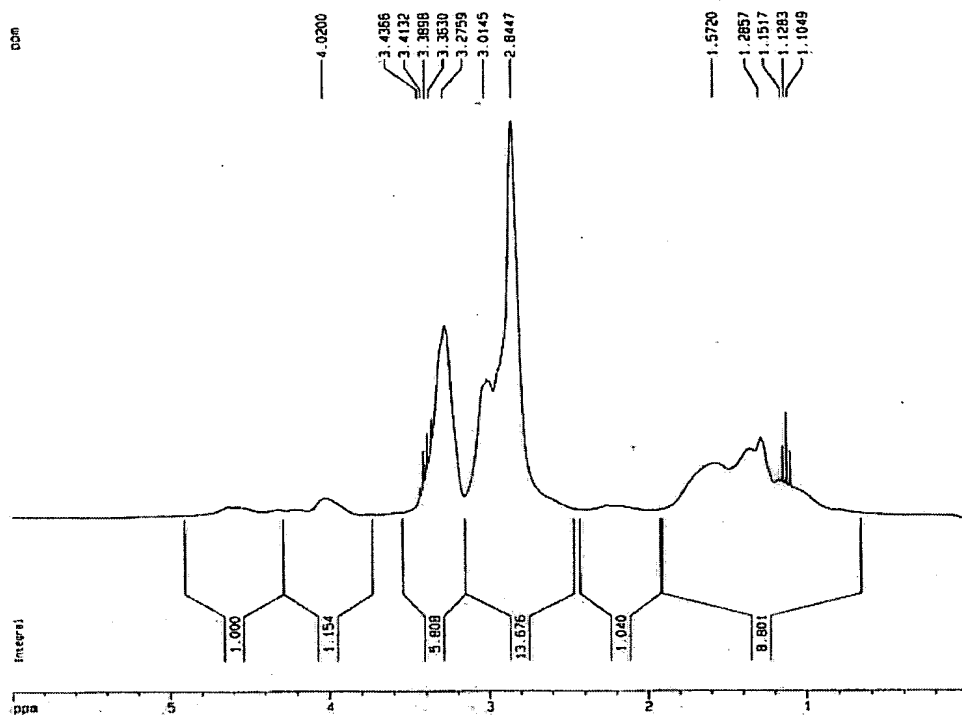
상기 노광원은 EUV, KrF, ArF, VUV, E-빔, X-선 및 이온빔으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 12】**

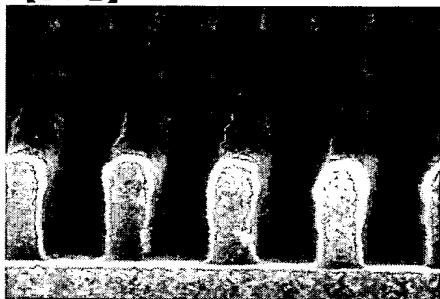
제 9 항 기재의 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자.

## 【도면】

【도 1】



【도 2】



BEST AVAILABLE COPY